

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR C  
Internationale:  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHUNG  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF L



WO 9605235A1

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>6</sup>:

C08F 8/44, C08G 81/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 96/05235**

(43) Internationales

Veröffentlichungsdatum:

22. Februar 1996 (22.02.96)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP95/03073

(22) Internationales Anmeldedatum: 2. August 1995 (02.08.95)

(30) Prioritätsdaten:

P 44 28 641.4

12. August 1994 (12.08.94)

DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KISTENMACHER, Axel [DE/DE]; Grünerstrasse 14, D-67061 Ludwigshafen (DE). ANTONIETTI, Markus [DE/DE]; Bergblick 20, D-35043 Marburg-Schroeck (DE). CONRAD, Jürgen [DE/DE]; Hohe Leuchte 18-20, D-35037 Marburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: MESOMORPHIC COMPLEXES OF POLYELECTROLYTES AND SURFACTANTS, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND FILMS, FOILS, FIBRES, MOULDED BODIES AND COATINGS MADE THEREOF

(54) Bezeichnung: MESOMORPHE KOMPLEXE AUS POLYELEKTROLYTEN UND TENSIDEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG SOWIE FILME, FOLIEN, FASERN, FORMKÖRPER UND BESCHICHTUNGEN HIERAUS

(57) Abstract

Mesomorphic complexes consist of anionic polyelectrolytes, cationic polyelectrolytes and/or polyampholytes and of cationic, anionic, amphoteric and/or amphoteric surfactants.

(57) Zusammenfassung

Mesomorphe Komplexe aus anionischen Polyelektrolyten, kationischen Polyelektrolyten und/oder Polyampholyten und kationischen, anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Mesomorphe Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden, Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen hieraus

5

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft neue mesomorphe Komplexe aus anionischen Polyelektrolyten, kationischen Polyelektrolyten und/  
10 oder Polyampholyten und kationischen, anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden. Weiterhin betrifft die Erfindung Verfahren zu deren Herstellung sowie Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen hieraus.

15 Es ist bekannt, daß sich zwischen Polyelektrolyten und entgegengesetzt geladenen Tensiden spontan Polyelektrolytkomplexe ausbilden. Auch die Komplexbildung zwischen Polyelektrolyten und nichtionischen Tensiden ist beschrieben. Die Mehrzahl der entsprechenden Publikationen beschäftigt sich mit wäßrigen Lösungen dieser  
20 Komplexe, wohingegen nur wenig über die Eigenschaften und die Struktur derartiger Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe als Feststoffe bekannt ist.

Die EP-A 492 188 (1) beschreibt feste, amorphe Komplexe aus Polyelektrolyten und gegensätzlich geladenen oberflächenaktiven Mit-  
25 teln, die als Sorbentien für die Reinigung von durch organische Verbindungen kontaminiertem Wasser eingesetzt werden können. Die Komplexe werden dabei als Präzipitate erhalten, indem der Polyelektrolyt und das Tensid in einem Lösungsmittel vermischt werden  
30 oder dadurch, daß der Polyelektrolyt in einer Lösung des Tensids durch Polymerisation hergestellt wird.

Die DD-A 270 012 (2) beschreibt die Herstellung von Membranen aus einem Polyelektrolytkomplex, bestehend aus Cellulosesulfat und  
35 einem kationischen Tensid. Die Herstellung der Membranen erfolgt so, daß ein Film von Cellulosesulfat mit einer wäßrigen Lösung des kationischen Tensids zu einem amorphen Polyelektrolytkomplex präzipitiert wird.

40 Die aus diesen amorphen Polyelektrolytkomplexen aufgebauten Materialien wie Filme oder Membranen sind oftmals in ihren mechanischen, thermischen oder anwendungstechnischen Eigenschaften noch verbesserungsbedürftig. Daher lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, derartige Materialien mit verbesserten Eigen-  
45 schaften bereitzustellen.

Demgemäß wurden die eingangs definierten mesomorphen Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden gefunden.

Als "mesomorph" werden hierbei Substanzen oder Materialien mit  
5 einer mesomorphen Phase, d.h. mit flüssigkristalliner Struktur, bezeichnet, bei denen - zumindest in bestimmten Bereichen - eine Ordnung der molekularen Bausteine oder eine Ordnung der übermolekularen Aggregate vorliegt. Sie unterscheiden sich von amorphen Substanzen bzw. Materialien z.B. dadurch, daß sie aufgrund ihrer  
10 Anisotropie besondere optische Eigenschaften aufweisen.

Offenbar ist hier für eine Reihe von Anwendungen die Orientierung bzw. Ordnung der molekularen Bausteine und übermolekularer Aggregate in einer mesoskopischen oder größeren Dimension höchst vor-  
15 teilhaft. Vom Ordnungsgrad des Materials werden u.a. die mechanischen, thermischen und auch die optischen Eigenschaften des betreffenden Materials beeinflußt.

Hier wird also durch die Orientierung der molekularen Bausteine  
20 und der übermolekularen Aggregate im Vergleich zu dem entsprechenden amorphen Material eine Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften oder gar das Auftreten von neuen, wünschenswerten Eigenschaften erzielt.

25 Der Nachweis der mesomorphen Struktur der erfindungsgemäßen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe gelingt eindeutig mittels der Kleinwinkel-Röntgendiffraktometrie. Hier zeigen sich einer oder mehrere schmale Streupeaks, die eine flüssigkristalline Morphologie kennzeichnen. Weiterhin zeigen polarisationsmikroskopische Auf-  
30 nahmen unter gekreuzten Polarisatoren bei den meisten mesomorphen Strukturen typische Texturen doppelbrechender Domänenstrukturen an.

Die erfindungsgemäßen mesomorphen Komplexe aus Polyelektrolyten  
35 und Tensiden bestehen aus einem oder einer Mischung aus mehreren Polyelektrolyten und einem oder einer Mischung aus mehreren Tensiden. Dabei können die Komplexe vorzugsweise

- aus einem oder mehreren anionischen Polyelektrolyten und  
40 einem oder mehreren kationischen und/oder nichtionischen Tensiden oder
- aus einem oder mehreren kationischen Polyelektrolyten und  
45 einem oder mehreren anionischen und/oder nichtionischen Tensiden oder

## 3

- aus einem oder mehreren anionischen Polyelektrolyten, kationischen Polyelektrolyten und/oder Polyampholyten und einem oder mehreren nichtionischen Tensiden oder

- 5 - aus einem oder mehreren Polyampholyten und einem oder mehreren ionischen, amphoteren und/oder nichtionischen Tensiden

aufgebaut sein.

- 10 Unter Polyampholyten sollen nach außen neutrale amphotere Polyelektrolyte verstanden werden.

Als anionische Polyelektrolyte werden normalerweise solche verwendet, welche 20 bis 100 mol-% von einer oder einer Mischung

- 15 von mehreren der folgenden Monomereinheiten der Gruppe (1) enthalten:

Gruppe (1): Monoethylenisch ungesättigte C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren, deren Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, bei-

- 20 spielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Dimethylacrylsäure, Ethylacrylsäure, Allylessigsäure oder Vinyllessigsäure; weiterhin monoethylenisch ungesättigte C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, deren Halbester, Anhydride, Alkalimetallsalze und/oder Ammoniumsalze, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure,
- 25 Methylenmalonsäure, Citraconsäure, Maleinsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid oder Methylmalonsäureanhydrid; weiterhin Sulfo-
- gruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise Allylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, 2-Acryl-
- 30 sulfonsäure, Acrylsäure-3-sulfopropylester oder Methacryl-
- säure-3-sulfopropylester; weiterhin Phosphonsäuregruppen enthaltende monoethylenisch ungesättigte Monomere, z.B. Vinylphosphonsäure, Allylphosphonsäure oder Acrylamidomethylpropanphosphonsäure.

35

Diese Polyelektrolyte können in der Säureform, teilneutralisiert oder vollständig neutralisiert eingesetzt werden. Bis zu 80 mol-% der Monomereinheiten des anionischen Polyelektrolyten können hierbei aus einem oder mehreren nichtionischen Monomeren der

- 40 Gruppe (2) bestehen:

Gruppe (2): C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl- und Hydroxyalkylester von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, z.B. Methylacrylat, Ethylacrylat,

- 45 n-Butylacrylat, Stearylacrylat, Maleinsäurediethylester, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat oder Hydroxypropylmethacrylat; weiterhin

- (Meth)Acrylsäureester von alkoxylierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen, die mit 2 bis 50 Mol Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Mischungen davon umgesetzt sind; weiterhin Amide und N-substituierte Amide von monoethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>10</sub>-Monocarbonsäuren oder C<sub>4</sub>- bis C<sub>8</sub>-Dicarbonsäuren, z.B. Acrylamid, Methacrylamid, N-Alkylacrylamide oder N,N-Dialkylacrylamide mit jeweils 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe wie N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-tert.-Butylacrylamid oder N-Octadecylacrylamid, Maleinsäuremonomethylhexylamid, Maleinsäuremonodecylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid oder Acrylamidoglykolsäure; weiterhin Alkylaminoalkyl(meth)acrylate, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Ethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat oder Dimethylaminopropylmethacrylat; weiterhin Vinyl-  
15 ester, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat oder Vinylpropionat, wobei diese nach der Polymerisation auch verseift vorliegen können; weiterhin N-Vinyl-Verbindungen, z.B. N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid, N-Vinyl-N-methylformamid, 1-Vinylimidazol oder 1-Vinyl-2-methylimidazol; weiterhin Vinylether von  
20 C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen, Vinylether von alkoxylierten C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkoholen und Vinylether von Polyalkylenoxiden wie Polyethylenoxid, Polypropylenoxid oder Polybutylenoxid; weiterhin lineare, verzweigte oder cyclische Olefine, z.B. Ethen, Propen, Butene, Isobuten, 1-Penten, Cyclopenten, 1-Hexen, 1-Hepten, 1-Okten,  
25 2,4,4'-Trimethylpenten-1, 1-Nonen, 1-Decen, Styrol oder dessen Derivate wie  $\alpha$ -Methylstyrol, Inden, Dicyclopentadien oder reaktive Doppelbindungen tragende höhere Olefine wie Oligopropen und Polyisobuten.
- 30 Als kationische Polyelektrolyte werden normalerweise solche verwendet, welche Amonogruppen und/oder Ammoniumgruppen in der Haupt- und/oder Seitenkette tragen. Zur Herstellung von amino- bzw. ammoniumgruppenhaltigen Polymerisaten können z.B. die in Gruppe (3) aufgeführten Monomere in Anteilen von 20 bis 100 mol-%  
35 eingesetzt werden.

Gruppe (3):

- Monomere, die Amino- oder Iminogruppe tragen,  
40 wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Allylamin;

- Monomere, die quaternäre Ammoniumgruppen tragen, z.B. vorliegend  
45 als Salze, wie sie durch Umsetzung der basischen Aminofunktionen mit Säuren, wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Ameisensäure oder Essigsäure, erhalten werden oder in quaterni-

## 5

sierter Form (geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid), wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat-hydrochlorid, Diallyldimethylammoniumchlorid, Dimethylaminoethylacrylat-methochlorid, Dimethylaminoethylaminopropylmethacrylamid-methosulfat, Vinylpyridiniumsalze und 1-Vinylimidazoliumsalze;

Monomere, bei denen die Aminogruppe und/oder Ammoniumgruppe erst nach der Polymerisation und anschließender Hydrolyse freigesetzt wird, solche Monomere sind z.B. N-Vinylformamid und N-Vinylacetamid.

Weiterhin können als kationische Polyelektrolyte Polyethylenimin oder Polypropylenimin eingesetzt werden.

15

Diese Polyelektrolyte können in der Basenform, neutralisiert oder vollständig neutralisiert eingesetzt werden. Bis zu 80 mol-% der Monomereinheiten des kationischen Polyelektrolyten können hierbei aus einem oder mehreren nichtionischen Monomeren der Gruppe (2)

20 bestehen.

Einsetzbare Polyampholyte (amphotere Polyelektrolyte) werden in der Regel durch Copolymerisation von 20 bis 80 mol-% von Monomeren aus der Gruppe (1) und aus Gruppe (3) hergestellt, wobei die restlichen 0 bis 80 mol-% aus nichtionischen Monomeren der Gruppe (2) bestehen können.

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise Alkylbenzolsulfonate, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholpolyglykoethersulfate, Alkylglycerylethersulfonate, Fettalkoholpolyglykoethermethylcarboxylate, Paraffinsulfonate, Olefinsulfonate, Sulfobernsteinsäurehalb- und diester, Alkylphenolethersulfate sowie Alkyl- und Dialkylphosphate. Typische Verbindungen dieser Art sind beispielsweise C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkansulfonate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfate, C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkylsulfosuccinate und sulfatierte ethoxylierte C<sub>12</sub>- bis C<sub>16</sub>-Alkanole.

Als anionische Tenside eignen sich außerdem sulfatierte Fettsäurealkanolamine,  $\alpha$ -Sulfofettsäureester oder Fettsäuremonoglyceride. Weitere geeignete anionische Tenside sind Fettsäureester oder Fettsäuresarkoside, -glykolate, -lactate, -tauride oder -isothionate.

Die anionischen Tenside können in Form der Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen wie Mono-, Di- oder Triethanolamin oder anderer substituierter Amine

vorliegen. Zu den anionischen Tensiden gehören auch die üblichen Seifen, d.h. die Alkalimetallsalze der natürlichen Fettsäuren.

- Als nichtionische Tenside (Nonionics) sind z.B. Polyalkylenoxi-  
5 daddukte wie Ethylenoxid/Propylenoxid-Blockpolymerisate, Fett-  
säureester von Polyhydroxyverbindungen, z.B. Sorbitanalkylester,  
Glycerinalkylester, Fettsäurealkylolamide oder Fettsäurealkylol-  
amidooxethylate, sowie Anlagerungsprodukte von 3 bis 40, vorzugs-  
weise 4 bis 20 Mol Ethylenoxid an 1 Mol Fettalkohol, Alkylphenol,  
10 Fettsäure, Fettamin, Fettsäureamid oder Alkansulfonamid verwend-  
bar. Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide oder  
Sulfoxide sind verwendbar.

- Als kationische Tenside werden normalerweise solche verwendet,  
15 welche Ammoniumgruppen enthalten, wobei der Ammoniumverbindung  
ein offenkettiges Amin zugrundeliegen kann, z.B. C<sub>8</sub>- bis C<sub>18</sub>-Al-  
kyltrimethylammoniumchloride oder -bromid, Ditalgdimethyl-  
ammoniumchlorid oder Lauryl-benzyl-dimethylammoniumchlorid. Ge-  
eignet sind auch kationische Tenside, denen ein cyclisches Amin  
20 oder Imin zugrundeliegt, z.B. Pyridinium-, Imidazolinium-,  
Piperidinium-, Oxazolinium- oder Pyrimidiniumgruppen enthaltende  
kationische Tenside.

- Geeignete amphotere Tenside, die nach außen neutral sind, tragen  
25 in der Regel basische Gruppen wie Aminogruppen und saure Gruppen  
wie Sulfonat-, Sulfat- oder Carboxylgruppen. Geeignete amphotere  
Tenside sind beispielsweise Mono- und Di-Alkylaminopropylamino-  
carbonsäuren und Phosphoglyceride.

- 30 Die Herstellung der erfindungsgemäßen mesomorphen Polyelektrolyt-  
Tensid-Komplexe erfolgt bevorzugt dergestalt, daß eine Lösung  
eines Tensids, meist im stöchiometrischen Überschuß in bezug auf  
die ionischen Gruppen des Polyelektrolyten, zu einer (teil)neu-  
tralisierten wäßrigen Lösung des Polyelektrolyten mit zum Tensid  
35 entgegengesetzt geladenen ionischen Gruppen zugegeben werden. Zur  
Auflösung des präzipitierten Komplexes, der noch eine amorphe  
Struktur aufweist, wird im Sinne der vorliegenden Erfindung ein  
organisches Lösungsmittel zugegeben, vorzugsweise ein nicht in  
jedem Verhältnis mit Wasser mischbarer Alkohol wie 2-Butanol, ein  
40 Ester, insbesondere Carbonsäureester, wie Essigsäureethylester,  
ein Ether wie Tetrahydrofuran, ein Keton wie Butanon oder eine  
Mischung solcher Lösungsmittel, in dem der Komplex wieder auflös-  
bar ist. Gegebenenfalls kann durch mehrmaliges Waschen der or-  
ganischen Phase mit Wasser im Sinne eines Sol-Gel-Separations-  
45 prozesses überschüssiges Tensid und Salz ausgewaschen werden.  
Durch Verdampfen des organischen Lösungsmittels aus der erzeugten  
Lösung oder Gelphase wird der Polyelektrolyt-Tensid-Komplex mit



mesomorpher Struktur als Feststoff, z.B. als Film, erhalten. In der Lösung bzw. Gelphase des mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid Komplexes können hierbei noch weitere Komponenten wie Polymere oder niedermolekulare Verbindungen, z.B. Weichmacher, Verdicker, 5 Verträglichkeitsvermittler, Farbstoffe, Lichtstabilisatoren aber auch strukturstabilisierende Komponenten wie Glasfasern oder Kohlenstofffasern, mit anwesend sein, die dann in den resultierenden Feststoff mit eingebaut werden.

- 10 Weiterhin ist es möglich, Filme oder Schichten aus den mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen auf geeignete anorganische oder organische Trägermaterialien aus der erzeugten Lösung oder Gelphase durch Verdampfen des organischen Lösungsmittels aufzubringen und so eine Beschichtung mit dem mesomorphen Polyelektro-  
15 lyt-Tensid-Komplex zu erreichen.

Zur Herstellung des amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes als Vorstufe in Lösung ist auch die Zugabe von nichtneutralisierten Tensiden (z.B. Didodecylmethylamin) zu nichtneutralisierten Poly-  
20 elektrolyten (z.B. Polyacrylsäure) möglich.

- Die Bereitstellung der erfindungsgemäßen mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen kann auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden, indem man sie im Sinne der vorliegenden Erfindung durch  
25 Verarbeitung aus der Schmelze der entsprechenden amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe herstellt. Dazu kann eine Schmelze eines entsprechenden thermoplastischen Polyelektrolyten mit einem entsprechenden Tensid versetzt oder die Mischung eines entsprechenden Polyelektrolyten und eines entsprechenden Tensids ge-  
30 schmolzen und die Schmelze in einem formgebenden Prozeß weiterverarbeitet werden. Durch beispielsweise Extrusion des geschmolzenen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes lassen sich so Stränge, Profile, Platten, Rohre oder Beschichtungen herstellen. Insbesondere lassen sich durch Coextrusion mit weiteren Polymeren  
35 die gewünschten Materialeigenschaften erreichen. Formteile und Folien aus thermoplastischen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen lassen sich durch Spritzgießen bzw. Kalandrieren herstellen.

- Die Verarbeitung aus der Schmelze macht oft das Zumischen  
40 verschiedener Hilfsmittel, z.B. von Weichmachern, erforderlich. Weiterhin können der Schmelze des Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes weitere Komponenten wie Stabilisatoren, Füllstoffe oder Farbstoffe hinzugefügt werden. Gegebenenfalls können auch Mischungen des Polyelektrolyt-Tensid-Komplexes mit weiteren Polymeren und  
45 Verträglichkeitsvermittlern aus der Schmelze verarbeitet werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind auch in der Technik einsetzbare Materialien, d.h. Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen, wobei unter Formkörpern beispielsweise Stränge, Profile, Platten, Rohre aber auch körnige Massen oder  
5 Granulate zu verstehen sind, welche die erfindungsgemäßen mesomorphen Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden enthalten oder aus ihnen bestehen.

Der Gehalt dieser Materialien an den erfindungsgemäßen mesomorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexen beträgt üblicherweise 5 bis  
10 100 Gew.-%, insbesondere 50 bis 100 Gew.-%, vor allem 80 bis 100 Gew.-%.

Die genannten erfindungsgemäßen Materialien eignen sich beispielsweise als Materialien für die Herstellung nichtporöser Membranen, als Verpackungsmaterial (z.B. als Sperrfolie für Gase), für die Herstellung von Hohlfasern, als Beschichtungsmaterial oder als Komponenten in optischen oder elektrooptischen Bauteilen.

20 Aufgrund der anisotropen Eigenschaften des Materials weisen die aufgezählten technischen Artikel verbesserte mechanische, thermische oder Anwendungseigenschaften gegenüber den entsprechenden herkömmlichen technischen Artikeln auf, beispielsweise lassen sich mit diesen Materialien sauerstoffundurchlässige  
25 Folien herstellen, die für die Verpackung von leicht verderblichen Lebensmitteln vorteilhaft eingesetzt werden können.

#### Herstellungs- und Charakterisierungsbeispiele

30

##### Beispiel 1

##### Herstellung von Polystyrolsulfonat-Natriumsalz (PSSNa)

Anionisch polymerisiertes Polystyrol ( $M_w = 449.000$  g/mol,  
35  $M_w/M_n < 1,05$ ) wurde mit Schwefelsäure und Phosphorpentoxid analog der Vorschrift von H. Vink in das Natriumsalz von Polystyrolsulfonsäure übergeführt (H. Vink, Makromol. Chem. 182, 279, 1981). Der Sulfonierungsgrad S wurde elementaranalytisch bestimmt und betrug  $S > 0,9$ . Das Polystyrolsulfonat-Natriumsalz wurde  
40 gegen vollentsalztes Wasser dialysiert und gefriergetrocknet.

Beispiele 2 bis 5

Herstellung des Komplexes aus PSSNa und Alkyltrimethylammoniumchlorid

- 5 PSSNa (5,0 g) wurde in 0,01 molarer wässriger Natriumsulfatlösung (400 ml) gelöst. Ein 1,5-facher stöchiometrischer Überschuß von Dodecyltrimethylammoniumchlorid (9,6 g), gelöst in vollentsalztem Wasser (100 ml), wurde tropfenweise zugegeben. Der präzipitierte Komplex wurde abfiltriert und mit Wasser gewaschen.

10

Das Dodecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 2) wurde durch 10,6 g Tetradecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 3), 11,6 g Hexadecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 4) und 12,7 g Octadecyltrimethylammoniumchlorid (Beispiel 5) ersetzt. Umsetzungen

- 15 und Aufarbeitungen wurden analog zu Beispiel 2 durchgeführt.

Beispiele 6 bis 9

Reinigung der PSSNa-Alkyltrimethylammoniumchlorid-Komplexe aus den Beispielen 2 bis 5

20

Der präzipitierte Komplex, der noch gewisse Mengen an überschüssigem Tensid und an gebildetem Salz enthielt, wurde in 2-Butanol gelöst. Es wurde vollentsalztes Wasser zugegeben, bis eine Phasentrennung in eine komplexreiche Gelphase und eine ten-

- 25 sid- und salzreiche wässrige Phase eintrat. Die wässrige Phase wurde verworfen und der Sol-Gel-Trennungsprozeß mehrfach wiederholt, bis die Wasserphase praktisch frei von Halogenid-Ionen war (Nachweis mit  $\text{AgNO}_3$ ).

- 30 Beispiele 10 bis 13

Herstellung von mesomorphen Filmen aus den gereinigten PSSNa-Alkyltrimethylammoniumchlorid-Komplexen der Beispiele 6 bis 9

Die Gelphase des Komplexes in 2-Butanol wurde auf eine planare

- 35 Glasplatte gegossen, welche mit Oktadecyltrichlorsilan vorbehandelt worden war. Die zweidimensionale Geometrie des sich ausbildenden Filmes wurde hierbei durch einen variabel einstellbaren Blechrahmen vorgegeben, der auf der Glasoberfläche montiert war. Nachdem das Lösungsmittel 2-Butanol langsam verdampft war, konnte
- 40 der Film leicht von der Glasoberfläche abgezogen werden.

Beispiele 14 bis 17

Messung der Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme der mesomorphen Filme aus den Beispielen 10 bis 13

45

## 10

Die Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme wurden mit einer Anton Paar Kompakt Kratky-Kamera mit einer Cu-K $\alpha$ -Quelle (Phillips pw1830 Generator) gemessen. Die Monochromatisierung wurde mit einem Nickel-Filter vorgenommen. Es erfolgte eine Pulshöhen-

- 5 Diskriminierung. Die Messungen wurden in einem Streuvektor-Bereich von  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{Å}^{-1}$  bis  $9,0 \cdot 10^{-2} \text{Å}^{-1}$  durchgeführt. Der Streuvektor  $s$  ist definiert durch  $s = 2/\lambda \cdot \sin\theta$ , wobei  $2\theta$  den Winkel zwischen einfallendem und gestreutem Strahl kennzeichnet und  $\lambda$  die Wellenlänge der verwendeten Strahlung bedeutet.

## 10

Die Tabelle nach Beispiel 21 zeigt die Resultate der Messungen an den Filmen aus den Beispielen 10 bis 13.

## Beispiel 18

- 15 Herstellung eines Komplexes aus Polyacrylsäure und Dodecyltrimethylammoniumchlorid

Polyacrylsäure (5,0 g,  $M_w = 250.000 \text{ g/mol}$ ) wurde in Wasser aufgelöst und mit NaOH in das Natriumsalz übergeführt. Unter Rühren

- 20 wurde eine Lösung von Dodecyltrimethylammoniumchlorid (24 g) in Wasser (200 ml) zugetropft. Der ausgefallene Komplex wurde abfiltriert.

## Beispiel 19

- 25 Reinigung des Komplexes aus Beispiel 18

Die Reinigung erfolgte in Analogie zu dem in den Beispielen 6 bis 9 angegebenen Verfahren.

## 30 Beispiel 20

Herstellung eines mesomorphen Films aus dem gereinigten Komplex aus Beispiel 19

Der mesomorphe Film wurde in Analogie zu dem in den Beispielen 10

- 35 bis 13 angegebenen Verfahren hergestellt.

## Beispiel 21

Messung der Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme des mesomorphen Films aus Beispiel 20

## 40

Die Messung erfolgte nach dem in den Beispielen 14 bis 17 angegebenen Verfahren. Die nachfolgende Tabelle zeigt die Resultate der Messung an dem Film aus Beispiel 20.

## 45

## Tabelle

Kleinwinkel-Röntgendiffraktogramme (Lage des Hauptpeaks)

5	Beispiel Nr.	I/cps	s/nm <sup>-1</sup>
	14	98	0,34
	15	93	0,32
	16	88	0,285
	17	260	0,245
10	21	305	0,30

15

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Mesomorphe Komplexe aus anionischen Polyelektrolyten,  
5 kationischen Polyelektrolyten und/oder Polyampholyten und kationischen, anionischen, nichtionischen und/oder amphoteren Tensiden.
2. Verfahren zur Herstellung von mesomorphen Komplexen aus Poly-  
10 elektrolyten und Tensiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die entsprechenden amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe in organischen Lösungsmitteln löst und diese Lösungsmittel aus der erzeugten Lösung oder Gelphase ver-  
15 dampft.
3. Verfahren zur Herstellung von mesomorphen Komplexen aus Poly-  
elektrolyten und Tensiden gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-  
20 zeichnet, daß man sie durch Verarbeitung aus der Schmelze der entsprechenden amorphen Polyelektrolyt-Tensid-Komplexe herstellt.
4. Filme, Folien, Fasern, Formkörper und Beschichtungen, ent-  
haltend mesomorphe Komplexe aus Polyelektrolyten und Tensiden  
25 gemäß Anspruch 1.

25

30

35

40

45

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 95/03073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F8/44 C08G81/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

C. Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,24 57 328 (RHONE-POULENC S.A.) 5 June 1975 see page 27, paragraph 3 - page 29, paragraph 2; claims 1-10	1-4
X	FR,A,2 221 469 (MARUZEN OIL CO., LTD.) 11 October 1974 see page 5, line 8 - line 31; claims 1-21	1-4
X	US,A,4 107 097 (TORU SEITA) 15 August 1978 see column 2, line 26 - line 37 see column 3, line 32 - column 4, line 33; claims 1-13	1,2,4
X	EP,A,0 492 188 (OPTIMATION) 1 July 1992 cited in the application see the whole document	1,2
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 November 1995

Date of mailing of the international search report

20. 11. 95

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Permentier, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Application No  
PCT/EP 95/03073

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR,A,2 316 373 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE) 28 January 1977. see claims 1-9 ---	1,4
A	DE,A,20 14 880 (THE LUBRIZOL CORP.) 1 October 1970 see claims 1-15 ---	1
A	US,A,5 272 217 (L. L. MILLER) 21 December 1993 see claims 1-13 ---	1
A	FR,A,1 521 021 (AMICON CORPORATION) 12 April 1968 see page 8 ---	1
A	POLYMER BULLETIN, vol.31, no.4, October 1993, BERLIN, DE pages 449 - 456 K. M. NOVACK 'COMPLEXATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE-G-PROPYLENE OXIDE) AND ALKALI-METAL IONS' -----	1



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Intern. Appl. No.

PCT/EP 95/03073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2457328	05-06-75	FR-A, B 2252862	27-06-75
		FR-A, B 2280684	27-02-76
		BE-A- 822901	03-06-75
		BE-A- 822902	03-06-75
		CH-A- 589678	15-07-77
		DE-A- 2457355	05-06-75
		GB-A- 1463175	02-02-77
		GB-A- 1473857	18-05-77
		JP-A- 50099973	08-08-75
		JP-A- 50105735	20-08-75
		LU-A- 71412	20-08-75
		LU-A- 71413	20-08-75
		NL-A- 7415419	06-06-75
		NL-A- 7415424	06-06-75
		SE-A- 7415145	05-06-75
FR-A-2221469	11-10-74	JP-C- 1170548	17-10-83
		JP-A- 49117590	09-11-74
		JP-B- 58002967	19-01-83
		JP-C- 1111966	16-09-82
		JP-A- 49117370	09-11-74
		JP-B- 57002362	16-01-82
		CA-A- 1023090	20-12-77
		CH-A- 606131	15-11-78
		DE-A- 2412092	26-09-74
		GB-A- 1455167	10-11-76
		NL-A- 7403369	17-09-74
		US-A- 3963662	15-06-76
US-A-4107097	15-08-78	JP-C- 1192869	29-02-84
		JP-A- 52078291	01-07-77
		JP-B- 58023407	14-05-83
EP-A-0492188	01-07-92	RU-C- 2034788	10-05-95
		DE-A- 4127171	02-07-92
		JP-A- 5051533	02-03-93
FR-A-2316373	28-01-77	DE-A- 2529939	13-01-77
		AT-B- 377020	25-01-85
		BE-A- 842439	01-12-76

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 95/03073

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2316373		CA-A- 1107464	25-08-81
		CH-A- 587958	13-05-77
		GB-A- 1560787	13-02-80
		NL-A- 7605281	06-01-77
		US-A- 4256800	17-03-81
-----			
DE-A-2014880	01-10-70	BE-A- 747995	28-09-70
		CA-A- 966119	15-04-75
		FR-A- 2040023	15-01-71
		GB-A- 1290251	27-09-72
		US-A- 3714042	30-01-73
-----			
US-A-5272217	21-12-93	NONE	
-----			
FR-A-1521021	14-08-68	BE-A- 697617	02-10-67
		CH-A- 538293	15-08-73
		DE-A- 1669599	03-12-70
		GB-A- 1188183	15-04-70
		NL-C- 134681	
		NL-A- 6705779	27-10-67
		US-A- 3549016	22-12-70
-----			

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Intern. Patentzeichen

PCT/EP 95/03073

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 C08F8/44 C08G81/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08F C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE,A,24 57 328 (RHONE-POULENC S.A.) 5. Juni 1975 siehe Seite 27, Absatz 3 - Seite 29, Absatz 2; Ansprüche 1-10 ---	1-4
X	FR,A,2 221 469 (MARUZEN OIL CO., LTD.) 11. Oktober 1974 siehe Seite 5, Zeile 8 - Zeile 31; Ansprüche 1-21 ---	1-4
X	US,A,4 107 097 (TORU SEITA) 15. August 1978 siehe Spalte 2, Zeile 26 - Zeile 37 siehe Spalte 3, Zeile 32 - Spalte 4, Zeile 33; Ansprüche 1-13 --- -/-	1,2,4

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- \* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
  - "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
  - "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
  - "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
  - "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
  - "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
  - "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
  - "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
  - "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
  - "Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. November 1995

Abschließdatum des internationalen Recherchenberichts

20.11.95

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Permentier, W

## INTERNATIONALER FORSCHUNGSBERICHT

Intern Aktenzeichen

PCT/EP 95/03073

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 492 188 (OPTIMATION) 1. Juli 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1,2
A	FR,A,2 316 373 (CHEMISCHE FABRIK STOCKHAUSEN & CIE) 28. Januar 1977 siehe Ansprüche 1-9 ---	1,4
A	DE,A,20 14 880 (THE LUBRIZOL CORP.) 1. Oktober 1970 siehe Ansprüche 1-15 ---	1
A	US,A,5 272 217 (L. L. MILLER) 21. Dezember 1993 siehe Ansprüche 1-13 ---	1
A	FR,A,1 521 021 (AMICON CORPORATION) 12. April 1968 siehe Seite 8 ---	1
A	POLYMER BULLETIN, Bd.31, Nr.4, Oktober 1993, BERLIN, DE Seiten 449 - 456 K. M. NOVACK 'COMPLEXATION OF POLY(METHYL METHACRYLATE-G-PROPYLENE OXIDE) AND ALKALI-METAL IONS' -----	1

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

-Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03073

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-2457328	05-06-75	FR-A, B 2252862	27-06-75
		FR-A, B 2280684	27-02-76
		BE-A- 822901	03-06-75
		BE-A- 822902	03-06-75
		CH-A- 589678	15-07-77
		DE-A- 2457355	05-06-75
		GB-A- 1463175	02-02-77
		GB-A- 1473857	18-05-77
		JP-A- 50099973	08-08-75
		JP-A- 50105735	20-08-75
		LU-A- 71412	20-08-75
		LU-A- 71413	20-08-75
		NL-A- 7415419	06-06-75
		NL-A- 7415424	06-06-75
		SE-A- 7415145	05-06-75
FR-A-2221469	11-10-74	JP-C- 1170548	17-10-83
		JP-A- 49117590	09-11-74
		JP-B- 58002967	19-01-83
		JP-C- 1111966	16-09-82
		JP-A- 49117370	09-11-74
		JP-B- 57002362	16-01-82
		CA-A- 1023090	20-12-77
		CH-A- 606131	15-11-78
		DE-A- 2412092	26-09-74
		GB-A- 1455167	10-11-76
		NL-A- 7403369	17-09-74
		US-A- 3963662	15-06-76
US-A-4107097	15-08-78	JP-C- 1192869	29-02-84
		JP-A- 52078291	01-07-77
		JP-B- 58023407	14-05-83
EP-A-0492188	01-07-92	RU-C- 2034788	10-05-95
		DE-A- 4127171	02-07-92
		JP-A- 5051533	02-03-93
FR-A-2316373	28-01-77	DE-A- 2529939	13-01-77
		AT-B- 377020	25-01-85
		BE-A- 842439	01-12-76

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. Aktenzeichen

PCT/EP 95/03073

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2316373		CA-A- 1107464	25-08-81
		CH-A- 587958	13-05-77
		GB-A- 1560787	13-02-80
		NL-A- 7605281	06-01-77
		US-A- 4256800	17-03-81
-----			
DE-A-2014880	01-10-70	BE-A- 747995	28-09-70
		CA-A- 966119	15-04-75
		FR-A- 2040023	15-01-71
		GB-A- 1290251	27-09-72
		US-A- 3714042	30-01-73
-----			
US-A-5272217	21-12-93	KEINE	
-----			
FR-A-1521021	14-08-68	BE-A- 697617	02-10-67
		CH-A- 538293	15-08-73
		DE-A- 1669599	03-12-70
		GB-A- 1188183	15-04-70
		NL-C- 134681	
		NL-A- 6705779	27-10-67
		US-A- 3549016	22-12-70
-----			